

PAT-NO: JP409020698A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09020698 A

TITLE: PRODUCTION OF ORGANIC COMPOUND SHOWING AFFINITY TO
HYDROPHILIC MEDIUM

PUBN-DATE: January 21, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MIURA, KOICHI

MAE, KAZUHIRO

MAKI, TAISUKE

OKUMA, OSAMU

SHIMIZU, TAKAHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

KOBE STEEL LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP07169952

APPL-DATE: July 5, 1995

INT-CL (IPC): C07C027/00, C07C029/48, C07C031/02, C07C051/16, C07C055/10
, C07C057/145, C07C059/06, C07C059/245

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily obtain an organic compound in high efficiency by effectively utilizing resources such as brown coal which is inexpensive and exists in plenty as a raw material by oxidizing a solid high molecular weight organic compound with oxidizing agent in the presence of a hydrophilic solvent.

SOLUTION: (A) A solid high molecular weight organic compound (example: low-grade coal such as brown coal or peat) is oxidized (in a condition such as 40-80deg;C) by adding (C) an oxidizing agent (preferably one or more compounds selected from the group consisting of hydrogen peroxide, ozone, dichromic acid, permanganic acid, nitric acid) in the presence of (B) a hydrophilic solvent (preferably water or alcohol). The component A is preferred to be previously swollen with lower alcohol (example methanol, etc.) and, for example, formic

acid, acetic acid and malonic acid are preferably obtained as objective organic acids.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The organic substance which this invention uses the solid-state organic substance, such as coal and biomass, as a raw material, and shows compatibility to a hydrophilic medium. When water is used especially for a hydrophilic medium, about the manufacture approach of (calling the hydrophilic organic substance hereafter) The water-soluble organic substance, For example, a formic acid, an acetic acid, a malonic acid, a glycolic acid, a maleic acid, a malic acid, It is related with the low-molecular organic substance, such as carboxylic acids, such as a succinic acid, a methylmalonic acid, and a benzene carboxylic acid, and alcohols, such as a methanol and ethanol, and the method of manufacturing the with a molecular weight of about 700 or less water soluble polymer organic substance further.

[0002]

[Description of the Prior Art] Carboxylic acids and alcohols are matter which there are many classes and occupies a location important as a raw material of other chemicals as a product in the current chemical industry. For example, the formic acid is widely used for dyeing of textiles, tanning processing of a leather article, etc. as the synthetic powder of various organic chemicals, a solvent, and a reagent. In addition to these applications, an acetic acid is used in large quantities as raw materials, such as acetate and vinyl acetate, and is used as a raw material of an amino acid seasoning. Moreover, it is known that organic acids, such as a malonic acid, a glycolic acid, a malic acid, a succinic acid, and a methylmalonic acid, are contained in a plant body, respectively, and, as for these, utility value is high as raw materials, such as a food additive, perfume, drugs, and a color.

[0003] Moreover, a methanol is used in large quantities as a raw material of many coal chemical products, and is further used for the object for substitution or the object for mixing of a gasoline in recent years, and the application as a fuel for an internal combustion engine is expected. It is used for the broad application so much like [that a bevel use uses ethanol for a solvent, a coal chemical product raw material, and a fuel from the first etc.] the methanol.

[0004] As a manufacturing method of carboxylic acids and alcohols, various approaches are learned from before. The approach of obtaining by performing partial oxidation of petroleum naphtha as a synthesis method of an acetic acid, the approach of compounding from methyl alcohol and a carbon monoxide by making nickel and Co into a catalyst, the approach of acquiring by smothering an acetaldehyde, etc. are learned. Otherwise, an acetic acid is manufactured by the fermentation of alcohol and manufactured by wood dry distillation.

[0005] As a synthesis method of a formic acid, it is the conditions of 120-150 degrees C and six to 8 atmospheric pressure, and a carbon monoxide is made to act on a sodium hydroxide, a sodium formate is compounded, and the method of processing and manufacturing this with a sulfuric acid etc. is learned. Moreover, a formic acid is obtained also as a by-product at the time of compounding an acetic acid by the partial oxidation method of petroleum naphtha.

[0006] Although a benzene carboxylic acid can be obtained by adding the alkaline water for coal and oxidizing at 120-200 degrees C under pressurization, there are many amounts of generation of a carbon dioxide, and the yield of the product made into the purpose becomes low, and is not economical. In addition, although the organic acid of macromolecules, such as a humic acid, can be obtained by processing low degree-of-coalification charcoal, such as brown coal, with the alkaline water, molecular weight is usually 1000 or more things, and these do not not much have an application. In addition, in order to manufacture a malonic acid etc., it is necessary to compound through a still more complicated process from a specific raw material, respectively.

[0007] The approach of using as a raw material the mixed gas which consists of a carbon monoxide and hydrogen as the manufacture approach of a methanol, and compounding using nickel system catalyst at 15 to 30 atmospheric pressure and 850-950 degrees C is common. The thing which gasified coal and corks and natural gas and petroleum naphtha, the thing manufactured by the methane part solution method by making PLG into the source of methane are known, and, generally the synthesis gas which is this raw material is used considering natural gas as a raw material by

current.

[0008] The approach of ethanol using a saccharide and quality of starch as a raw material, and manufacturing with bacterial coupling, the approach of manufacturing by the direct hydration method using a phosphoric-acid system catalyst by using ethylene and water as a raw material, etc. are learned.

[0009] On the other hand, even if coal is used for a corks raw material or a fuel, and it may gasify as a raw material of a coal chemical product and may use, it is hardly used as a direct raw material. Especially, as for low grade coal, the application as a fuel is also restricted, and development of a new application is desired strongly. Moreover, the application is restricted also for the biomass of food, the by-product at the time of the manufacture, etc., agricultural-and-forestry-industries trash and active sludge are processed as current trash, and a deployment is strongly desired also from a viewpoint of the problem on an environment.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although carboxylic acids and alcohols are manufactured as mentioned above The centering on carboxylic-acids and methanols, such as formic-acid and acetic acid, low-molecular-by process in which this invention completely differs from the former organic substance, Moreover, while manufacturing the water-soluble organic substance called macromolecule water soluble organic acids available as a surfactant, or the hydrophilic organic substance by easy technique It aims at offering the approach of using effectively the macromolecule solid-state organic substance called coal and biomass which had the application in the fuel etc. in the former as a chemistry raw material.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The manufacture approach of the hydrophilic organic substance concerning this invention adds an oxidizer to the bottom of the existence of a hydrophilic medium by the macromolecule solid-state organic substance, oxidizes, and makes it a summary to manufacture the hydrophilic organic substance.

[0012] Furthermore, it is desirable to use more than a kind chosen from the group which consists of a hydrogen peroxide, ozone, dichromic acid, permanganic acid, and a nitric acid as said oxidizer. As an oxidizer, in addition, KMnO_4 , MnO_2 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$, CrO_3 , NaCr_2O_7 , HNO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , O_2 , Na_2O_2 , $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$, $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$ and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ You may use. Moreover, it is desirable for said hydrophilic medium to be water or alcohol. It is good to add an oxidizer to the bottom of the existence of water by the macromolecule solid-state organic substance, to oxidize, and to manufacture the water-soluble organic substance especially. In addition, it is more desirable to make lower alcohol swell said macromolecule solid-state organic substance beforehand.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Water is used for below as a hydrophilic medium, and the case where the water-soluble organic substance is manufactured as the hydrophilic organic substance is mainly explained as a representative. According to said this invention, it will oxidize gradually considering the macromolecule solid-state organic substance as conditions quiet with wet, controlling generating of a carbon dioxide. Thereby, oxidative degradation of the macromolecule solid-state organic substance of a raw material is carried out to an organic acid or alcohol, and it is extracted. That is, while introducing a carboxyl group, a hydroxyl group, or these both into the giant-molecule solid-state organic substance by oxidizing on loose conditions by wet, the giant-molecule solid-state organic substance is disassembled, and the water-soluble organic substance, such as the low-molecular organic substance which uses water-soluble alcohol and a water-soluble carboxylic acid as a principal component, and the with a molecular weight of about 700 or less giant-molecule water solubility organic substance, is made to generate. Since elution of the these-generated water-soluble organic substance is carried out to water, solid liquid separation of this is carried out, and it is collected. In addition, as quiet conditions which can control generating of a carbon dioxide, processing temperature is made low and approaches, such as making concentration of an oxidizer low, are mentioned.

[0014] In the case where it is based on the vapor phase oxidation using not the approach of this invention of using an oxidizer with wet but the oxygen in air, on the other hand, there is a problem that the oxidation rate in low temperature becomes remarkably slow. Then, if the oxygen introduced when processing temperature was raised, in order to gather an oxidation rate forms the structure of cross linkage of the solid-state organic substance and oxidation is advanced further, since it will become a carbon dioxide, the above-mentioned carboxylic acid will almost be generated. Moreover, even if it is wet oxidation, when it oxidizes on about 120-200-degree C severe conditions under alkali or pressurization, the amount of generation of a carbon dioxide increases and the yield of an organic acid falls remarkably.

[0015] In addition, the water-soluble organic substance said by this invention points out the with a molecular weight of about 700 or less which has alcohols, such as carboxylic acids, such as a formic acid, an acetic acid, a malonic acid, a glycolic acid, a maleic acid, a malic acid, a succinic acid, a methylmalonic acid, and a benzene carboxylic acid, and a methanol, ethanol, and a carboxyl group, and/or a hydroxyl group water soluble polymer organic substance.

[0016] Although not limited, if it is below the boiling point of a hydrophilic medium, since it can process with

atmospheric pressure, when a hydrophilic medium is water, especially the temperature of oxidation treatment in this invention has desirable 100 degrees C or less, and is 40-80 degrees C more desirably.

[0017] Especially as an oxidizer to be used, although not limited, since hydrogen peroxide solution, ozone, dichromic acid, permanganic acid, a nitric acid, etc. have the oxidation underwater, they are desirable. When especially hydrogen peroxide solution or ozone is used, since generating of a carbon dioxide can be suppressed and the water-soluble organic substance can be obtained by high yield, it is desirable. Various things can be used as mentioned above as other oxidizers, and not heavy metal but the object which does not have toxicity again is recommended from the problem of the residual to a product. The oxidizer to add can also use two or more kinds combining these oxidizers. In addition, in order to be also able to use oxygen (O₂) as an oxidizer, to make oxygen dissolved underwater in this case, to use and to enlarge the amount of dissolved oxygen in this case, processing under pressurization is desirable and you may make it combine with said water-soluble oxidizer.

[0018] As the macromolecule solid-state organic substance, the biomass of coal, peat and wood, agricultural wastes, active sludge, food trash, the by-product/trash generated at pulp / food manufacturing process is mentioned. Depolymerize cannot be carried out but it stops in addition, generating a low-molecular organic acid on the mild oxidation conditions which are performing the coal with a big carbon content by this invention since an aromatic series ring progresses and the molecular weight of unit structure becomes large. Therefore, as coal, 80% or less thing has a desirable carbon content to the whole quantity of the organic substance (anhydrous ash-free object). It is low grade coal called 70% or less of brown coal and peat more preferably.

[0019] In the case of massive coal, these macromolecules solid-state organic substance can be efficiently contacted to a hydrophilic medium(water) and an oxidizer, when grinding and processing is desirable to 1mm or less and it makes it detailed to it preferably several mm or less. In addition, it cannot be overemphasized that it can process also where it could process the granular or fine fibrous organic substance several mm or less as it was and moisture is included so much.

[0020] Since the above-mentioned macromolecule solid-state organic substance is made to swell, it can gather the contacting efficiency of the macromolecule solid-state organic substance in a next oxidation process, and an oxidizer, and can make an oxidizer act on a required part alternatively in addition, when water is used for lower alcohol, such as a methanol and ethanol, as a hydrophilic medium.

[0021] In order to gather the processing effectiveness of lower alcohol at this time, this solid-state organic substance may be dehydrated. In addition, the used alcohol is recoverable with a water-soluble organic product after oxidation treatment.

[0022] Although water was mainly mentioned and described as a hydrophilic medium in the above explanation, when other hydrophilic media are used, the organic substance which has compatibility to the hydrophilic medium concerned is manufactured. As this hydrophilic organic substance, the low-molecular organic substance, such as carboxylic acids and alcohols, and the with a molecular weight of about 700 or less macromolecule organic substance are mentioned.

[0023] A hydrophilic medium (for example, water) is recoverable by giving solid liquid separation for the hydrophilic organic substance with which using an amount (weight) one to 20 times to the macromolecule solid-state organic substance was recommended, it was generated by oxidation, and has been eluted to the hydrophilic medium.

[0024] Drawing 1 is the flow Fig. showing an example of the manufacture approach of the water-soluble organic substance (hydrophilic organic substance) concerning this invention. Below, the manufacture approach of this invention when the macromolecule solid-state organic substance is massive is explained.

[0025] First, the macromolecule solid-state organic substance is ground to several mm or less, and lower alcohol (for example, methanol) is made to contact at a conditioning process. At this time, the amount of alcohol to be used should just be extent which the macromolecule solid-state organic substance is flooded with alcohol, and can absorb alcohol enough. In addition, this conditioning process can be omitted, and when especially the macromolecule solid-state organic substance contains a lot of moisture (the moisture beyond abbreviation 30wt% is included), it does not have the need.

[0026] Next, it is made to oxidize, while making it distribute underwater to the oxidation tub maintained at the constant temperature of 100 degrees C or less and slurring this macromolecule solid-state organic substance by delivery and churning to it. In addition, in the oxidation tub, the oxidizer is supplied continuously.

[0027] Then, the slurry which oxidation treatment finished is extracted from an oxidation tub, and by approaches, such as filtration or centrifugal separation, solid liquid separation is performed and it separates into residue and an extract. In addition, after putting a slurry in an oxidation tub, separating into a supernatant and a concentration slurry, without carrying out solid liquid separation of the concentration slurry according to filtration or centrifugal separation, and preparing a settling tank, after preparing a settling tank, introducing into a settling tank the slurry extracted from the oxidation tub on the occasion of solid liquid separation and separating into a supernatant and a concentration slurry and collecting supernatants, it may be made to carry out solid liquid separation by filtration or centrifugal separation in the

above-mentioned concentration slurry.

[0028] Drawing 2 is drawing showing the manufacture flow at the time of making the combination of an oxidation tub and a settling tank into two steps. oxidation of the water-soluble organic substance generated when the oxidation tub was made into one step and long duration oxidation was continued there -- much more -- progressing -- CO2 up to, although it may decompose If make an oxidation tub into two steps as shown in drawing 2 , the water-soluble organic substance generated in the 1st step is collected, an oxidizer is further added by oxidation [the 2nd step of] tub, the macromolecule solid-state organic substance of the concentration slurry which remains is oxidized and it is made to make the water-soluble organic substance generate the water-soluble organic substance generated previously -- CO2 up to -- many water-soluble organic substance can be obtained, without carrying out oxidative degradation. The combination of an oxidation tub or an oxidation tub, and a thickening tub may be restricted to neither one step nor two steps, and may be three or more steps. In addition, if the oxidizer is enough, it may circulate through the supernatant which may omit supply of the new oxidizer to the oxidation tub after the 2nd step, and was separated to the oxidation tub of the upstream.

[0029] In addition, about the processing time, it is long in oxidation-treatment time amount to obtain what has molecular weight small as a product, for example, and it is good to obtain what has large molecular weight for shortening etc. to adjust by carrying out the processing time.

[0030] Thus, it processes by vacuum distillation etc. further, and media and the hydrophilic organic substance (water-soluble organic product), such as alcohol and water, are separated, and the obtained extracts are collected. In addition, how an organic product collects by rectification by vacuum distillation like a formic acid in the case of a low-boiling point product can be used, and, in the case of a high-boiling point product, separation methods, such as crystallization after concentration, can be used like the macromolecule organic substance. Moreover, in using crystallization, dissociating as alkali salt is also effective. The cyclic use of waste water of alcohol, the water, and the residual oxidizer which were collected can be carried out, and its economical efficiency is good.

[0031] In addition, further, since recovery and processing of an oxidizer change with separation purification of a product and recovery of alcohol, and oxidizers to be used, they adopt the respectively optimal approach according to it.

[0032]

[Example] Next, although the example of this invention is shown, this invention is possible also for adding and carrying out modification suitably in the range which does not receive a limit according to the following example and may suit the meaning of this invention from the first, and each of them is contained in the technical range of this invention.

[0033] After grinding to 200 or less meshes, it dries and the brown coal which contains 64.8% of the weight of carbon on <example 1> moisture-ash-free-coal criteria is dipped in a methanol. 30% hydrogen peroxide solution of an amount was added these 10 times, after holding at 60 degrees C to this brown coal and a methanol for 2 hours, agitating, filtration was performed, solid-liquid was separated and the water-soluble organic substance was obtained in filtrate to them. The analysis result of the water-soluble organic substance in this filtrate is shown in Table 1 and 2.

[0034]

[Table 1]

生成物における炭素分布

	実施例 1	実施例 2
二酸化炭素となった炭素量	10.7%	18.2%
水溶性有機物中の炭素量	30.1%	62.2%
固形残渣中の炭素	59.0%	16.7%
計	99.8%	97.1%

(原料褐炭中の炭素を100%とする)

[0035]

[Table 2]

褐炭中の有機質 100 g に対する有機酸の収量

	実施例 1	実施例 2
ギ酸	9.8 g	21.2 g
酢酸	1.4 g	4.8 g
マロン酸	4.4 g	25.2 g
その他の有機物	メタノール、マレイン酸、 メチルマロン酸、グリコー ル酸、コハク酸、リンゴ 酸、分子量300 ~700 の水 溶性高分子有機物	メタノール、マレイン酸、 メチルマロン酸、グリコー ル酸、コハク酸、リンゴ 酸、分子量300 ~700 の水 溶性高分子有機物

[0036] As shown in Tables 1 and 2, 30.1% of the carbon in brown coal converted into the water-soluble organic substance, and the organic acid which uses an acetic acid, a formic acid, and a malonic acid as a principal component as the low-molecular organic substance generated. Moreover, many methanols were also obtained. About 13% of 30.1% of carbon contents in the water-soluble above-mentioned organic substance was the macromolecule organic substance of molecular weight 300-700. This corresponds to the about 45%, when the carbon content in the generated water-soluble organic substance is made into 100%.

[0037] The same processing as the above-mentioned example 1 was performed except making into 24 hours time amount held at 2> 60 degrees C of < examples. The analysis result of the water-soluble organic substance in filtrate is shown in above-mentioned Table 1 and 2. As shown in Tables 1 and 2, the amount of organic-acid generation had reached 62.2% of the carbon in brown coal, especially, in the amount of generation of a low-molecular organic acid, the yield of a formic acid or a malonic acid increased and many a methanol, a glycolic acid, a maleic acid, a methylmalonic acid, succinic acids, malic acids, and with a molecular weight of 700 or less water soluble polymer organic substance were also generated as a by-product. About 30% of 62.2% of carbon contents in the water-soluble above-mentioned organic substance is the macromolecule organic substance of molecular weight 300-700, and this corresponds to the about 52%, when the carbon content in the generated water-soluble organic substance is made into 100%.

[0038] The brown coal (the carbon content in moisture-ash-free-coal criteria: 64.8 % of the weight) containing 62 % of the weight of <example 3> moisture was ground to 1mm or less, and 30% hydrogen peroxide of an amount was added to this 10 times, and it mixed, and processed at 60 degrees C for 24 hours. Then, by filtration, solid-liquid was separated and the water-soluble organic substance was obtained in filtrate. The analysis result of the water-soluble organic substance in this filtrate is shown in Tables 3 and 4.

[0039]

[Table 3]

生成物における炭素分布

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
二酸化炭素	20.7	7.3	14.5	36.3	5.9	20.0	31.1
水溶性有機物	54.8	18.8	44.8	42.7	22.0	37.2	44.1
固形残渣	24.5	73.9	40.7	21.0	72.1	42.8	24.8

(単位: %)

[0040]

[Table 4]

生成物中水溶性有機物

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
メタノール	8.8	—	—	2.1	8.1	—	2.9
ギ酸および酢酸	5.5	2.6	4.0	2.5	3.6	11.2	18.4
グリコール酸	9.4	2.2	8.7	5.9	7.9	12.9	—
マロン酸	5.0	5.3	4.8	3.9	4.6	6.4	2.8
その他の水溶性有機物：エタノール、メチルマロン酸、コハク酸、マレイン酸、リンゴ酸、ベンゼンカルボン酸類を含む分子量700以下の高分子水溶性有機物							

(g/100g無水無灰炭)

[0041] As shown in Tables 3 and 4, 54.8% of the organic carbon in brown coal converted into the water-soluble organic substance, and the methanol, the formic acid, the acetic acid, etc. were obtained. The carbon content converted into the with a molecular weight [such] of 130 or less low-molecular organic substance was 15.7%, and the remainder was the water soluble polymer organic substance of molecular weight 130-700. It turned out that it is the compound which these water soluble polymer organic substance is made to foam in generation liquid remarkably, and can be used as a surfactant.

[0042] The same processing as the above-mentioned example 3 was performed except using a hydrogen peroxide 5% as a <example 4> oxidizer. The analysis result of the water-soluble organic substance in filtrate is shown in Tables 3 and 4. As shown in Tables 3 and 4, 18.8% of the organic carbon in brown coal converted into the water-soluble organic substance, and although there were few amounts, except that there was almost no methanol, the same water-soluble organic substance as an example 3 was obtained. The carbon content converted into the with a molecular weight of 130 or less low-molecular organic substance was 6.9%, and the remainder was the water-soluble organic substance of molecular weight 130-700.

[0043] The same processing as the above-mentioned example 3 was performed except using a hydrogen peroxide 15% as a <example 5> oxidizer. The analysis result of the water-soluble organic substance in filtrate is shown in Tables 3 and 4. As shown in Tables 3 and 4, 44.8% of the organic carbon in brown coal converted into the water-soluble organic substance, and the same water-soluble organic substance as an example 3 was obtained. The carbon content converted into the with a molecular weight of 130 or less low-molecular organic substance was 12.1%, and the remainder was the water-soluble organic substance of molecular weight 130-700.

[0044] The same processing as the above-mentioned example 3 was performed except making the conditions of <example 6> oxidation treatment into 80 degrees C and 1 hour. The analysis result of the water-soluble organic substance in filtrate is shown in Tables 3 and 4. As shown in Tables 3 and 4, 42.7% of the organic carbon in brown coal converted into the water-soluble organic substance, and the same water-soluble organic substance as an example 3 was obtained. The carbon content converted into the with a molecular weight of 130 or less low-molecular organic substance was 8.5%, and the remainder was the water-soluble organic substance of molecular weight 130-700.

[0045] The same processing as the above-mentioned example 3 was performed except making the conditions of <example 7> oxidation treatment into 40 degrees C and 24 hours. The analysis result of the water-soluble organic substance in filtrate is shown in Tables 3 and 4. As shown in Tables 3 and 4, 22.0% of the organic carbon in brown coal converted into the water-soluble organic substance, and the same water-soluble organic substance as an example 3 was obtained. The carbon content converted into the with a molecular weight of 130 or less low-molecular organic substance was 11.1%, and the remainder was the water-soluble organic substance of molecular weight 130-700.

[0046] The coal which contains 74.5% of the weight of carbon on <example 8> moisture-ash-free-coal criteria was mixed with 30% hydrogen peroxide of an amount 10 times after grinding desiccation, and it processed at 60 degrees C for 24 hours. After processing, by filtration, solid-liquid was separated and the water-soluble organic substance was obtained in filtrate. The analysis result of the water-soluble organic substance in this filtrate is shown in Tables 3 and 4.

[0047] As shown in Tables 3 and 4, 37.2% of the organic carbon in coal converted into the water-soluble organic substance, and the formic acid, the acetic acid, etc. were obtained. The carbon content converted into the with a molecular weight [such] of 130 or less low-molecular organic substance is 17.9%, and the remainder was the water soluble polymer organic substance of molecular weight 130-700, and these water soluble polymer organic substance

was made to foam in this generation liquid remarkably like an example 3, and it turned out that it is the compound which can be used as a surfactant.

[0048] The same processing as the above-mentioned example 8 was performed using the coal containing 69.5% of the weight of carbon on <example 9> moisture-ash-free-coal criteria. The analysis result of the water-soluble organic substance in filtrate is shown in Tables 3 and 4. As shown in Tables 3 and 4, 44.1% of the organic carbon in brown coal converted into the water-soluble organic substance, and the same water-soluble organic substance as an example 3 was obtained except for the glycolic acid. The carbon content converted into the with a molecular weight of 130 or less low-molecular organic substance was 13.6%, and the remainder was the water soluble polymer organic substance of molecular weight 130-700.

[0049]

[Effect of the Invention] as mentioned above, the macromolecule solid-state organic substance which exists cheaply and in large quantities according to the manufacture approach of the hydrophilic organic substance concerning this invention, such as brown coal and biomass, -- a raw material -- carrying out -- lower alcohol, such as low-molecular organic acids, such as a formic acid, an acetic acid, and a malonic acid, and a methanol, -- further -- a surfactant etc. -- extensive -- the hydrophilic organic substance called the water soluble polymer organic substance considered that business is possible can be manufactured efficiently and easily. In addition, by the manufacture approach of this invention, coal, low grade coal, agricultural-and-forestry-industries trash, active sludge, biomass, etc. can be used effectively as a chemistry raw material, and these can be used effectively as a resource.

[Translation done.]

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the organic substance which shows compatibility in the hydrophilic medium characterized by adding an oxidizer to the bottom of the existence of a hydrophilic medium by the macromolecule solid-state organic substance, oxidizing, and manufacturing the organic substance which shows compatibility to a hydrophilic medium.

[Claim 2] The manufacture approach according to claim 1 more than using a kind chosen from the group which consists of a hydrogen peroxide, ozone, dichromic acid, permanganic acid, and a nitric acid as said oxidizer.

[Claim 3] The manufacture approach according to claim 1 or 2 that said hydrophilic medium is water or alcohol.

[Claim 4] The manufacture approach according to claim 1 to 3 of adding an oxidizer to the bottom of the existence of water by the macromolecule solid-state organic substance, oxidizing, and manufacturing the water-soluble organic substance.

[Claim 5] The manufacture approach according to claim 1 to 4 of making lower alcohol swelling said macromolecule solid-state organic substance beforehand.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-20698

(43)公開日 平成9年(1997)1月21日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 27/00	3 5 0	9155-4H	C 0 7 C 27/00	3 5 0
29/48			29/48	
31/02		9155-4H	31/02	
51/16			51/16	
55/10		9450-4H	55/10	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-169952
 (22)出願日 平成7年(1995)7月5日

(71)出願人 000001199
 株式会社神戸製鋼所
 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
 (72)発明者 三浦 孝一
 京都府相楽郡精華町桜ヶ丘3丁目34番地の16
 (72)発明者 前 一廣
 京都市伏見区桃山町丹下21番地の5
 (72)発明者 牧 泰輔
 京都市左京区田中門前町8丁目1番地
 (74)代理人 弁理士 植木 久一

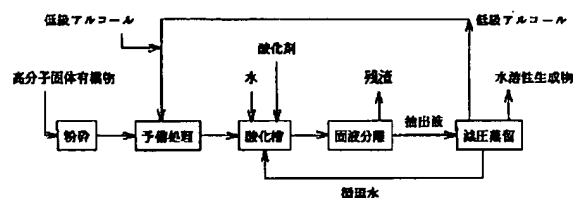
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 親水性媒体に親和性を示す有機物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 ギ酸や酢酸等のカルボン酸類やメタノール類を中心とする低分子有機物、また界面活性剤として利用可能な高分子水溶性有機酸といった水溶性有機物を、従来とは全く異なる製法で、簡単に製造することを目的とする。且つ従来において燃料等にしか用途がなかった石炭やバイオマスといった高分子固体有機物を化学原料として有効に利用することを目的とする。

【解決手段】 高分子固体有機物を低級アルコールや水の存在の下に置く。酸化剤を加えて酸化する。固液分離を行って抽出液中に水溶性有機物を得る。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子固体有機物を親水性媒体の存在の下に酸化剤を加えて酸化して、親水性媒体に親和性を示す有機物を製造することを特徴とする親水性媒体に親和性を示す有機物の製造方法。

【請求項2】 前記酸化剤として、過酸化水素、オゾン、重クロム酸、過マンガン酸、硝酸よりなる群から選択される一種以上を用いる請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 前記親水性媒体が水またはアルコールである請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】 高分子固体有機物を水の存在の下に酸化剤を加えて酸化して水溶性有機物を製造する請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 前記高分子固体有機物を予め低級アルコールに膨潤させる請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、石炭やバイオマス等の固体有機物を原料として、親水性媒体に親和性を示す有機物（以下、親水性有機物と称す）の製造方法に関するものであり、特に親水性媒体に水を用いた場合に水溶性有機物、例えばギ酸、酢酸、マロン酸、グリコール酸、マレイン酸、リンゴ酸、コハク酸、メチルマロン酸、ベンゼンカルボン酸といったカルボン酸類や、メタノール、エタノールといったアルコール類等の低分子有機物、更には分子量約700以下の水溶性高分子有機物を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】カルボン酸類やアルコール類は、多くの種類があり、現在の化学工業における製品として、また他の化学製品の原料として重要な位置を占める物質である。例えば、ギ酸は、種々の有機薬品の合成原料、溶剤、試薬として、また織物の染色や皮革製品のなめし加工等に広く用いられている。酢酸は、これらの用途に加えて、酢酸繊維素や酢酸ビニル等の原料として大量に使用され、またアミノ酸調味料の原料として用いられている。また、マロン酸、グリコール酸、リンゴ酸、コハク酸、メチルマロン酸等の有機酸はそれぞれ植物体中に含まれていることが知られており、これらは食品添加物、香料、医薬品、染料等の原料として利用価値の高いものである。

【0003】また、メタノールは多くの化成品の原料として大量に使用され、更に近年においては、ガソリンの代替え用或いは混合用に用い、内燃機関の燃料としての用途が期待されている。エタノールは、飲料用はもとより、溶剤や化成品原料また燃料に用いる等、メタノールと同様に、幅広い用途に多量に使用されている。

【0004】カルボン酸類やアルコール類の製造法としては、従来より種々の方法が知られている。酢酸の合成

2

法としては、石油ナフサの部分酸化を行って得る方法、NiやCoを触媒としてメチルアルコールと一酸化炭素から合成する方法、アセトアルデヒドを空気酸化することによって得る方法等が知られている。他に、酢酸はアルコールの醗酵によっても製造され、また木材乾留によっても製造される。

【0005】ギ酸の合成法としては、120～150℃、6～8気圧の条件で、水酸化ナトリウムに一酸化炭素を作用させてギ酸ナトリウムを合成し、これを硫酸で処理して製造する方法等が知られている。また、ギ酸は、酢酸を石油ナフサの部分酸化法で合成する際の副産物としても得られる。

【0006】ベンゼンカルボン酸は、石炭にアルカリ水を添加し、加圧下で120～200℃で酸化することによって得ることができるが、二酸化炭素の生成量が多く、目的とする生成物の収率が低くなって、経済的でない。尚、褐炭等の低炭化度炭をアルカリ水で処理することにより、フミン酸等の高分子の有機酸を得ることができるが、これらは通常分子量が1000以上のものであり、あまり用途がない。その他、マロン酸等を製造するには、それぞれ特定の原料から、更に複雑な工程を経て合成する必要がある。

【0007】メタノールの製造方法としては、一酸化炭素と水素よりなる混合ガスを原料とし、Ni系触媒を用いて、15～30気圧、850～950℃で合成する方法が一般的である。この原料である合成ガスは、石炭やコークスをガス化したもの、また天然ガスや石油ナフサ、PLGをメタン源としてメタン分解法で製造されたもの等が知られており、現在では天然ガスを原料として一般的に用いられている。

【0008】エタノールは、糖類やデンプン質を原料とし発酵法により製造する方法、またエチレンと水を原料としてリン酸系触媒を用いて直接水和法で製造する方法等が知られている。

【0009】他方、石炭はコークス原料や燃料に用いられ、化成品の原料としてはガス化して用いることはあっても、直接原料として利用されることはほとんどない。殊に低品位炭は燃料としての用途に限られており、新しい用途の開発が強く望まれている。また食品およびその製造時の副産物等のバイオマスも用途に限られており、農林業廃棄物や活性汚泥は現在廃棄物として処理されており、環境上の問題という観点からも有効利用が強く望まれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】カルボン酸類やアルコール類は前述の様に製造されているが、本発明は従来とは全く異なる製法によって、ギ酸や酢酸等のカルボン酸類やメタノール類を中心とする低分子有機物、また界面活性剤として利用可能な高分子水溶性有機酸といった水溶性有機物、或いは親水性有機物を、簡単な手法で製造

3

すると共に、従来において燃料等にしか用途がなかった石炭やバイオマスといった高分子固体有機物を、化学原料として有効に利用するという方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明に係る親水性有機物の製造方法は、高分子固体有機物を親水性媒体の存在の下に酸化剤を加えて酸化し、親水性有機物を製造することを要旨とする。

【0012】更に、前記酸化剤として、過酸化水素、オゾン、重クロム酸、過マンガン酸、硝酸よりなる群から選択される一種以上を用いることが好ましい。その他、酸化剤としては KMnO_4 、 MnO_2 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、 CrO_3 、 NaCr_2O_7 、 HNO_2 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 O_2 、 Na_2O_2 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を用いても良い。また、前記親水性媒体が水またはアルコールであることが望ましい。特に、高分子固体有機物を水の存在の下に酸化剤を加えて酸化して水溶性有機物を製造すると良い。加えて、前記高分子固体有機物を予め低級アルコールに膨潤させることがより好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に、親水性媒体として水を用い、親水性有機物として水溶性有機物を製造する場合を代表として主に説明する。前記本発明によれば、高分子固体有機物を湿式で穏やかな条件として、二酸化炭素の発生を抑制しつつ、徐々に酸化することになる。これにより原料の高分子固体有機物が有機酸やアルコールに酸化分解されて抽出される。即ち、湿式で穏やかな条件で酸化することによって、高分子固体有機物にカルボキシル基、または水酸基、或いはこれら両者を導入すると共に、高分子固体有機物を分解し、水溶性のアルコールやカルボン酸を主成分とする低分子有機物や、分子量約700以下の高分子水溶性有機物といった水溶性有機物を生成させるのである。これら生成した水溶性有機物は水に溶出されるので、これを固液分離して回収する。尚、二酸化炭素の発生を抑制することのできる穏やかな条件としては、処理温度を低くする、また酸化剤の濃度を低くする等の方法が挙げられる。

【0014】一方、湿式で酸化剤を用いるといった本発明の方法ではなく、空気中の酸素を用いた気相酸化による場合では、低温での酸化速度が著しく遅くなるという問題がある。そこで酸化速度を上げるために処理温度を上げると、導入された酸素が固体有機物の架橋構造を形成し、更に酸化を進めると二酸化炭素となる為、上記カルボン酸はほとんど生成しないことになる。また、湿式酸化であっても、アルカリ下あるいは加圧下で120～200℃程度の厳しい条件で酸化した場合は、二酸化炭素の生成量が増加し、有機酸の収率が著しく低下する。

4

【0015】尚、本発明で言う水溶性有機物とは、ギ酸、酢酸、マロン酸、グリコール酸、マレイン酸、リンゴ酸、コハク酸、メチルマロン酸、ベンゼンカルボン酸等のカルボン酸類や、メタノール、エタノール等のアルコール類、またカルボキシル基及び／または水酸基を有する分子量約700以下の水溶性高分子有機物を指す。

【0016】本発明における酸化処理の温度は特に限定されるものではないが、親水性媒体の沸点以下であれば大気圧で処理できることから、親水性媒体が水の場合は100℃以下が望ましく、より望ましくは40～80℃である。

【0017】用いる酸化剤としては、特に限定されるものではないが、過酸化水素水、オゾン、重クロム酸、過マンガン酸、硝酸等は水中で酸化作用を有するので好ましい。特に過酸化水素水あるいはオゾンを用いた場合は、二酸化炭素の発生を抑え、水溶性有機物を高収率で得ることができるからより望ましい。その他の酸化剤として上記の様に種々のものが使用でき、生成物への残留の問題から、重金属ではなくまた毒性のない物が推奨される。添加する酸化剤は、これらの酸化剤を二種類以上組合せて用いることも可能である。尚、酸化剤として酸素(O_2)を用いることもでき、この場合は水中に酸素を溶存させて用い、この際には溶存酸素量を大きくする為、加圧下で処理することが望ましく、また前記水溶性の酸化剤と組合せる様にしても良い。

【0018】高分子固体有機物としては、石炭、ピート、および木材、農業廃棄物、活性汚泥、食品廃棄物、パルプ／食品製造工程で生成する副産物／廃棄物等のバイオマスが挙げられる。尚、炭素含有量の大きな石炭は、芳香族環が発達し単位構造の分子量が大きくなる為、本発明で行っている温和な酸化条件では、低分子化できず、低分子有機酸は生成しなくなる。従って、石炭としては、有機物（無水無灰物）の全量に対して炭素含有量が80%以下ものが好ましい。より好ましくは70%以下の褐炭や泥炭といった低品位炭である。

【0019】これら高分子固体有機物は、塊状の石炭等の場合では数mm以下、好ましくは1mm以下に粉碎して処理することが望ましく、微細化することにより親水性媒体（水）および酸化剤と効率良く接触させることができる。尚、数mm以下の粒状あるいは細かい繊維状の有機物はそのまま処理でき、また水分を多量に含んだ状態でも処理可能であることは言うまでもない。

【0020】メタノールやエタノール等の低級アルコールは、親水性媒体として水を用いる場合には、上記高分子固体有機物を膨潤させるから、後の酸化工程における高分子固体有機物と酸化剤の接触効率を上げることができ、加えて酸化剤を必要な部位に選択的に作用させることができる。

【0021】このとき、低級アルコールの処理効率を上げる為に、該固体有機物を脱水しても良い。尚、用いた

5

アルコールは酸化処理後、水溶性有機生成物と共に、回収することができる。

【0022】以上の説明において親水性媒体として主に水を挙げて述べたが、他の親水性媒体を用いた場合には、当該親水性媒体に親和性を有する有機物が製造される。該親水性有機物としては、カルボン酸類やアルコール類といった低分子有機物、また分子量約700以下の高分子有機物が挙げられる。

【0023】親水性媒体（例えば水）は高分子固体有機物に対し1～20倍量（重量）用いることが推奨され、酸化により生成されて親水性媒体に溶出してきた親水性有機物を、固液分離を施すことにより回収することができる。

【0024】図1は本発明に係る水溶性有機物（親水性有機物）の製造方法の一例を示すフロー図である。以下に、高分子固体有機物が塊状であった場合の本発明の製造方法について説明する。

【0025】まず、高分子固体有機物を数mm以下に粉碎し、予備処理工程で低級アルコール（例えばメタノール）と接触させる。このとき、用いるアルコール量は高分子固体有機物がアルコールに浸り、アルコールを十分吸収できる程度であれば良い。尚、この予備処理工程は省略することが可能であり、特に高分子固体有機物が多量の水分を含む（約30wt%以上の水分を含む）場合は必要がない。

【0026】次に、この高分子固体有機物を100℃以下の一定温度に保った酸化槽に送り、攪拌によって水中に分散させてスラリー化すると共に酸化させる。尚、酸化槽では酸化剤が連続的に供給されている。

【0027】その後、酸化処理の終わったスラリーを、酸化槽より抜き出し、滷過もしくは遠心分離等の方法によって固液分離を行い、残渣と抽出液に分離する。尚、固液分離に際し、沈降槽を設け、酸化槽から抜き出したスラリーを沈降槽に導入し上澄みと濃縮スラリーに分離した後、濃縮スラリーを滷過や遠心分離によって固液分離しても良く、また沈降槽を設けずに、酸化槽においてスラリーを静置して上澄みと濃縮スラリーに分離し、上澄みを回収した後、上記濃縮スラリーを滷過や遠心分離によって固液分離する様にしても良い。

【0028】図2は酸化槽と沈降槽の組合わせを2段とした場合の製造フローを示す図である。酸化槽を1段とし、そこで長時間酸化を続けると、生成した水溶性有機物の酸化が一層進み、CO₂まで分解してしまうことがあるが、図2に示す様に酸化槽を2段とし、1段目で生

6

成した水溶性有機物を収集し、残る濃縮スラリーの高分子固体有機物を2段目の酸化槽で更に酸化剤を加えて酸化し、水溶性有機物を生成させる様にすれば、先に生成した水溶性有機物がCO₂まで酸化分解されることなく、水溶性有機物を多く得ることができる。酸化槽、或いは酸化槽と沈降濃縮槽の組合わせは、1段や2段に限るものではなく、3段以上であっても良い。尚、酸化剤が十分であれば2段目以降の酸化槽への新たな酸化剤の供給を省略する場合もあり、また分離した上澄み液を上流側の酸化槽に循環する場合もある。

【0029】尚、処理時間については、例えば生成物として分子量の小さいものを得たい場合には酸化処理時間を長く、分子量の大きいものを得たい場合には処理時間を短くする等して、調整すると良い。

【0030】この様にして得られた抽出液を、更に減圧蒸留等によって処理し、アルコールや水といった媒体と親水性有機物（水溶性有機生成物）を分離、回収する。尚、有機生成物がギ酸等の様に低沸点生成物の場合は、減圧蒸留による精留によって回収する方法が利用でき、高分子有機物等の様に高沸点生成物の場合は、濃縮後の晶析等の分離法が利用できる。また、晶析を利用するにあたって、アルカリ塩として分離することも有効である。回収されたアルコールや水また残存酸化剤は循環使用することができ、経済性がよい。

【0031】尚、生成物の分離精製およびアルコールの回収、更には酸化剤の回収および処理は、用いる酸化剤によって異なるため、それに応じてそれぞれ最適な方法を採用する。

【0032】

【実施例】次に本発明の実施例を示すが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、本発明の趣旨に適合し得る範囲において適宜変更を加えて実施することも可能であって、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0033】＜実施例1＞無水無灰炭基準で64.8重量%の炭素を含有する褐炭を、200メッシュ以下に粉碎後、乾燥し、メタノールに浸す。該褐炭及びメタノールに、この10倍量の30%過酸化水素水を加え、攪拌しつつ60℃で2時間保持した後、滷過を行って固液を分離し、滷液中に水溶性有機物を得た。該滷液中の水溶性有機物の分析結果を、表1及び表2に示す。

【0034】

【表1】

生成物における炭素分布

	実施例1	実施例2
二酸化炭素となった炭素量	10.7%	18.2%
水溶性有機物中の炭素量	30.1%	62.2%
固形残渣中の炭素	59.0%	16.7%
計	99.8%	97.1%

(原料褐炭中の炭素を100%とする)

【0035】

* * 【表2】

褐炭中の有機質100gに対する有機酸の収量

	実施例1	実施例2
ギ酸	9.8g	21.2g
酢酸	1.4g	4.8g
マロン酸	4.4g	25.2g
その他の有機物	メタノール、マレイン酸、メチルマロン酸、グリコール酸、コハク酸、リンゴ酸、分子量300～700の水溶性高分子有機物	メタノール、マレイン酸、メチルマロン酸、グリコール酸、コハク酸、リンゴ酸、分子量300～700の水溶性高分子有機物

【0036】表1, 2から分かる様に、褐炭中の炭素の30.1%が水溶性有機物に転化し、低分子有機物として酢酸、ギ酸、マロン酸を主成分とする有機酸が生成した。また多くのメタノールも得られた。上記水溶性有機物中の炭素量30.1%のうち、約13%が分子量300～700の高分子有機物であった。これは生成した水溶性有機物中の炭素量を100%とすると、その約45%に相当する。

【0037】＜実施例2＞60℃に保持する時間を24時間とする以外は上記実施例1と同様の処理を行った。濾液中の水溶性有機物の分析結果を、上記表1及び表2に示す。表1, 2から分かる様に、有機酸生成量は褐炭中炭素の62.2%に達しており、特に低分子有機酸の生成量ではギ酸やマロン酸の収率が増加し、副生成物としてメタノール、グリコール酸、マレイン酸、メチルマ※

※ロン酸、コハク酸、リンゴ酸、分子量700以下の水溶性高分子有機物も多く生成した。上記水溶性有機物中の炭素量62.2%のうち約30%が分子量300～700の高分子有機物であり、これは生成した水溶性有機物中の炭素量を100%とすると、その約52%に相当する。

【0038】＜実施例3＞水分62重量%を含む褐炭（無水無灰炭基準での炭素含有量：64.8重量%）を1mm以下に粉碎し、これに10倍量の30%過酸化水素を加えて混合し、60℃で24時間処理した。その後、濾過によって固液を分離し、濾液中に水溶性有機物を得た。該濾液中の水溶性有機物の分析結果を表3, 4に示す。

【0039】

【表3】

生成物における炭素分布

	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
二酸化炭素	20.7	7.3	14.5	36.3	5.9	20.0	31.1
水溶性有機物	54.8	18.8	44.8	42.7	22.0	37.2	44.1
固形残渣	24.5	73.9	40.7	21.0	72.1	42.8	24.8

(単位: %)

【0040】

* * 【表4】
生成物中水溶性有機物

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
メタノール	8.8	—	—	2.1	8.1	—	2.9
ギ酸および酢酸	5.5	2.6	4.0	2.5	3.6	11.2	16.4
グリコール酸	9.4	2.2	8.7	5.9	7.9	12.9	—
マロン酸	5.0	5.3	4.8	3.9	4.6	6.4	2.8
その他の水溶性有機物: エタノール、メチルマロン酸、コハク酸、マレイン酸、リンゴ酸、ベンゼンカルボン酸類を含む分子量700以下の高分子水溶性有機物							

(g/100g無水無灰炭)

【0041】表3、4から分かる様に、褐炭中の有機炭素の54.8%が水溶性有機物に転化し、メタノール、ギ酸、酢酸等が得られた。これらの分子量130以下の低分子有機物に転化した炭素量は15.7%であり、残りは分子量130~700の水溶性高分子有機物であった。これらの水溶性高分子有機物は、生成液を著しく発泡させており、界面活性剤として利用できる化合物であることが分かった。

【0042】<実施例4>酸化剤として5%過酸化水素を用いる以外は、上記実施例3と同様の処理を行った。母液中の水溶性有機物の分析結果を表3、4に示す。表3、4から分かる様に、褐炭中の有機炭素の18.8%が水溶性有機物に転化し、量は少ないものの、メタノールがほとんどなかった以外は実施例3と同様の水溶性有機物が得られた。分子量130以下の低分子有機物に転化した炭素量は6.9%であり、残りは分子量130~700の水溶性有機物であった。

【0043】<実施例5>酸化剤として15%過酸化水素を用いる以外は、上記実施例3と同様の処理を行った。母液中の水溶性有機物の分析結果を表3、4に示す。表3、4から分かる様に、褐炭中の有機炭素の44.8%が水溶性有機物に転化し、実施例3と同様の水溶性有機物が得られた。分子量130以下の低分子有機物に転化した炭素量は12.1%であり、残りは分子量130~700の水溶性有機物であった。

※【0044】<実施例6>酸化処理の条件を80℃、1時間とする以外は、上記実施例3と同様の処理を行った。母液中の水溶性有機物の分析結果を表3、4に示す。表3、4から分かる様に、褐炭中の有機炭素の42.7%が水溶性有機物に転化し、実施例3と同様の水溶性有機物が得られた。分子量130以下の低分子有機物に転化した炭素量は8.5%であり、残りは分子量130~700の水溶性有機物であった。

【0045】<実施例7>酸化処理の条件を40℃、24時間とする以外は、上記実施例3と同様の処理を行った。母液中の水溶性有機物の分析結果を表3、4に示す。表3、4から分かる様に、褐炭中の有機炭素の22.0%が水溶性有機物に転化し、実施例3と同様の水溶性有機物が得られた。分子量130以下の低分子有機物に転化した炭素量は11.1%であり、残りは分子量130~700の水溶性有機物であった。

【0046】<実施例8>無水無灰炭基準で74.5重量%の炭素を含有する石炭を粉碎乾燥後、10倍量の30%過酸化水素と混合し、60℃で24時間処理した。処理後、母液によって固液を分離し、母液中に水溶性有機物を得た。該母液中の水溶性有機物の分析結果を表3、4に示す。

【0047】表3、4から分かる様に、石炭中の有機炭素の37.2%が水溶性有機物に転化し、ギ酸、酢酸等が得られた。これらの分子量130以下の低分子有機物

11

に転化した炭素量は17.9%であり、残りは分子量130~700の水溶性高分子有機物であり、これらの水溶性高分子有機物は、実施例3と同様に該生成液を著しく発泡させ、界面活性剤として利用できる化合物であることが分かった。

【0048】＜実施例9＞無水無灰炭基準で69.5重量%の炭素を含有する石炭を用いて、上記実施例8と同様の処理を行った。母液中の水溶性有機物の分析結果を表3、4に示す。表3、4から分かる様に、褐炭中の有機炭素の44.1%が水溶性有機物に転化し、グリコール酸を除いて実施例3と同様の水溶性有機物が得られた。分子量130以下の低分子有機物に転化した炭素量は13.6%であり、残りは分子量130~700の水溶性高分子有機物であった。

【0049】

【発明の効果】以上の様に、本発明に係る親水性有機物

12

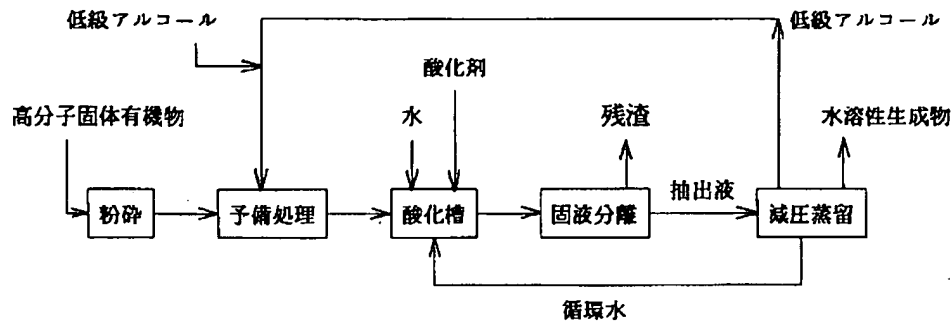
の製造方法によれば、安価で大量に存在する褐炭やバイオマス等の高分子固体有機物を原料として、ギ酸、酢酸、マロン酸等の低分子有機酸及びメタノールなどの低級アルコール、更には界面活性剤等への応用が可能と考えられる水溶性高分子有機物といった親水性有機物を、効率良く且つ容易に製造することができる。加えて、本発明の製造方法により、石炭や低品位炭、農林業廃棄物、活性汚泥、バイオマス等を化学原料として有効利用することができ、これらを資源として有効活用することができる。

【図面の簡単な説明】

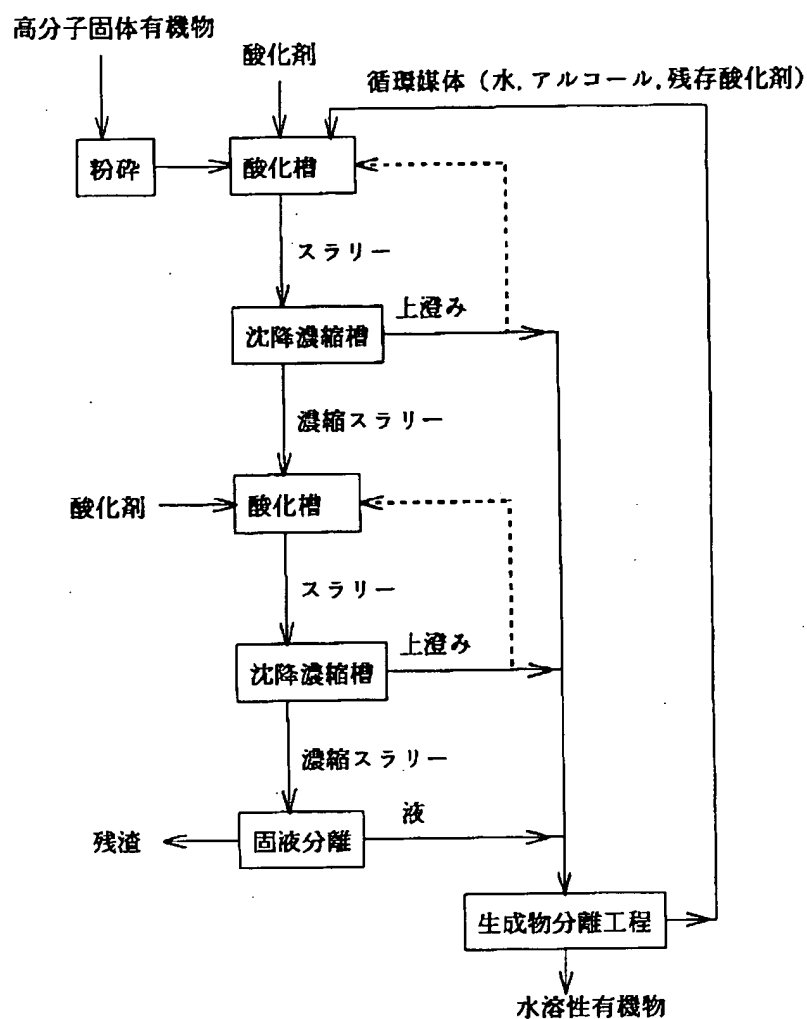
【図1】本発明に係る水溶性有機物の製造フローの一例を示す図。

【図2】本発明に係る水溶性有機物の製造フローの他の例を示す図。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C 0 7 C 57/145

59/06

59/245

識別記号

庁内整理番号

9450-4H

9450-4H

F I

C 0 7 C 57/145

59/06

59/245

技術表示箇所

(72)発明者 大隈 修

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 清水 孝浩

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内